

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/80981 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 61/00**,
53/22, 61/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04527

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. April 2001 (20.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 19 695.0 20. April 2000 (20.04.2000) DE
100 19 711.6 20. April 2000 (20.04.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: NOACK, Andreas [DE/DE]; Gothaerstrasse 4 a, 63322 Rödermark (DE).

(74) Anwalt: MAIWALD, Walter; Maiwald Patentanwalts GmbH, Elisenhof, Elisenstrasse 3, 80335 München (DE).

(54) Title: SEPARATION OF FLUID MIXTURES USING MEMBRANIZED SORPTION BODIES

(54) Bezeichnung: TRENNUNG VON FLUIDGEMISCHEN MITTELS MEMBRANISIERTER SORPTIONSKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a device and method for separating fluid mixtures, whereby the device comprises a porous and sorptively active body, which, on at least one outer surface, is in direct contact with a separation layer. In addition, the inventive device is provided with units which effect an asymmetrically heating for the specific introduction of thermal desorption energy into the porous body, and with units for carrying away substances that permeate through the separation layer. Said separation layer is comprised of polymers, carbon fibers and carbon-like and/or metallic materials and/or oxidic and non-oxidic ceramic materials and/or glasses.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen beschrieben, wobei die Vorrichtung einen porösen und sorptiv wirkenden Körper umfasst, der an mindestens einer seiner äusseren Flächen in direktem Kontakt mit einer Trennschicht steht, Einrichtungen zur asymmetrischen Beheizung zur gezielten Einbringung von thermischer Desorptionsenergie in den porösen Körper, sowie Einrichtungen zur Abführung durch die Trennschicht permeierter Stoffe, wobei die Trennschicht aus Polymeren, Kohlefasern sowie kohleartigen und/oder metallischen Materialien und/oder oxidischen und nicht-oxidischen keramischen Materialien und/oder Gläsern besteht.

WO 01/80981 A1

Trennung von Fluidgemischen mittels membranisierter Sorptionskörper

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen sowie ein Verfahren zur Leistungssteigerung von Membranen
5 oder membranartig wirkenden Gastrennsystemen.

Flüssige, gasförmige und dampfförmige Fluidgemische können an Membranen aufgetrennt werden. Flüssige Stoffgemische werden an Membranen mittels Pertraktion getrennt, wobei eine Komponente des Flüssigkeitsgemisches von der
10 Membran zurückgehalten wird, während eine zweite Komponente des Gemisches durch die Membran hindurchtritt. Hierbei wird das Permeat auf der Rückseite der Membran von einer flüssigen Phase aufgenommen und abgeführt.

Bei der sogenannten Pervaporation wird ein flüssiges Fluidgemisch mit einer
15 Membran in Kontakt gebracht, wobei wiederum ein Stoff des Gemisches zurückgehalten wird, während ein zweiter Stoff durch die Membran permeiert und auf deren Rückseite im Vakuum verdampft wird.

Die Trennung von Dämpfen oder Gasen an Membranen erfolgt mittels Dampf- oder
20 Gaspermeation, wobei wiederum ein Stoff der Mischung durch die Membran permeiert und auf der Rückseite der Membran abgeführt wird.

In allen genannten Fällen sind Konzentrationsgradienten des permeationsfähigen bzw. permeierenden Stoffes durch die Membran die Triebkraft für die Permeation.
25

Für die Auftrennung von gasförmigen Fluidmischungen mittels poröser Membranen sind insbesondere vier Trennmechanismen bekannt:

1. Trennung aufgrund unterschiedlicher Molekülmassen der Komponenten bei
30 Knudsen-Diffusion durch die Poren der Membran.

- 2 -

2. Trennung aufgrund eines Molekularsiebeffektes, wobei die kleineren Moleküle einer Gasmischung durch maßgeschneiderte Poren hindurchtreten können, während größere Moleküle zurückgehalten werden.
3. Trennung aufgrund von partieller Kondensation einzelner Komponenten der Gasmischung in den Poren und nachfolgender Abführung der kondensierten Gaskomponenten durch die Pore.
4. Trennung aufgrund selektiver Adsorption einzelner Komponenten aus der Gasmischung an der Porenoberfläche und anschließende Oberflächendiffusion der adsorbierten Moleküle durch die Pore.

10

Insbesondere hinsichtlich der Selektivität der Trennung unterscheiden sich die oben genannten Mechanismen deutlich. Während die Selektivität von Mechanismus 1 im allgemeinen generell sehr niedrig ist, hängt die Selektivität von Mechanismus 2 von der exakten Einstellung der Porengröße in der Membran ab, was erhebliche Anforderungen an die Herstellung derartiger Molekularsiebmembranen stellt. Limitierender Faktor bei diesem Mechanismus ist vor allem der Kondensationspartialdruck der abzutrennenden Komponente, der wiederum von der Temperatur des Systems abhängt, weshalb möglichst kleine Poren im Subnanobereich vorliegen müssen, so daß hier nur unter eingeschränkten äußeren Bedingungen die Trennoperation betrieben werden kann. Ferner ist hier eine sehr

15

20

homogene Porenverteilung notwendig, die in diesem Porengrößenbereich nicht einfach zu erzeugen ist.

Der 4. Mechanismus ist bezüglich der äußeren Trennbedingungen am flexibelsten, stellt jedoch hohe Ansprüche an die Zusammensetzung der Membran, da deren Adsorptionsfähigkeit im wesentlichen die Selektivität bestimmt.

25

Übliche zweischichtig aufgebaute Membransysteme des Standes der Technik bestehen aus einer aktiven Trennschicht und einer porösen Stützschiicht. Diese Membranen sind entweder als Kompositmembran oder als asymmetrische Membran ausgestaltet.

5

Bei der Kompositmembran wird eine dünne, aktive Trennschicht auf eine poröse Trägerschicht aufgebracht, wobei die poröse Trägerschicht wiederum aus einer oder mehreren porösen Schichten bestehen können. Asymmetrische Membranen sind in der Regel poröse Polymersysteme, die nachträglich so modifiziert werden, daß sich an einer Seite der Membran eine dünne homogene aktive Trennschicht bildet.

10

Der erforderliche Konzentrationsgradient, der die Triebkraft für den Stoffübergang der permeierenden Komponente bildet, wird bei den im Stand der Technik bekannten Membrantrennverfahren dadurch erzeugt, daß auf der Rückseite der Membrantrennschicht Unterdruck bzw. Vakuum herrscht und/oder auf der Beaufschlagungsseite der Membran ein Überdruck angewandt wird. Die Verfahrenstemperatur bei derartigen druckbetriebenen Membransystemen ist in der Regel so niedrig wie möglich, da niedrige Temperaturen sich im allgemeinen positiv auf die Selektivität der Trennung auswirken.

15

20

Adsorptionsmembranen weisen zusätzlich den besonderen Nachteil auf, daß sie gegenüber besonders stark adsorbierenden Komponenten des Fluidgemisches empfindlich sind, welche die Adsorptionsplätze an den Poren belegen und nachhaltig blockieren. Diese stark adsorbierenden Komponenten, beispielsweise der meist unvermeidbar vorhandene Wasserdampf, lassen sich bei normalen technisch anwendbaren Unterdrücken nur sehr schwer entfernen, weshalb der Wirkungsgrad derartiger Membransysteme in Betrieb relativ schnell abnimmt. Zur Vermeidung

25

- 4 -

dieses Problems müssen aufzutrennende Gasgemische aufwendig vorgetrocknet oder vorgereinigt werden.

- Gegenüber den im Stand der Technik bekannten Membrantrennverfahren zur
- 5 Auftrennung von Fluidgemischen besteht daher ein Bedarf nach einfach aufgebauten, selektiven Membransystemen, deren Membranen von blockierenden Stoffen auf einfache Weise befreit werden können. Ferner besteht ein Bedarf nach einer Membrantrennvorrichtung, die mit geringen Drücken arbeitet und die ohne konstruktive Limitierungen in nahezu beliebiger Form universell einsetzbar ist.
- 10 Membranen, die nach dem Trennmechanismus der Porenkondensation und des Oberflächenflusses funktionieren verstopfen zudem relativ leicht, da hier jeweils auch sehr große bzw. schwer desorbierbare Moleküle durch die Membran gelangen können, die im Desorptionsschritt sich nicht mehr vom Sorbens lösen. Diese
- 15 Membranen neigen dazu, von ihrer Desorptionsseite her "vollzulaufen", was schließlich zur Verstopfung der Membran führt.

- Vor diesem Hintergrund liegt die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen zur Verfügung zu
- 20 stellen, die stark adsorbierte Moleküle effizient von der Membran abzuführen vermag und in technisch einfacher Weise eine kostengünstige Abtrennung einzelner Komponenten aus Fluidgemischen ermöglicht. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen zur Verfügung zu stellen, welche für verschiedenste Trennaufgaben
- 25 optimal verwendet werden kann.

Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Membranvorrichtungen zur Verfügung zu stellen, welche gute Selektivitäten bei hohem Permeatfluß

- 5 -

ermöglichen, wobei gleichzeitig geringe Empfindlichkeit gegenüber Vergiftung und Verschmutzungen der Membran gegeben ist.

- Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines
- 5 Verfahrens zur einfachen Entgiftung kontinuierlich betriebener Trennmembranen.

Die Lösung der oben genannten Aufgaben ergibt sich aus den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Unteransprüchen dazu definiert.

10

- Die vorrichtungsbezogene Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen, umfassend einen porösen und sorptiv wirkenden Körper, der an mindestens einer seiner äußeren Flächen in direktem Kontakt mit einer Trennschicht steht, Einrichtungen zur asymmetrischen Beheizung zur gezielten
- 15 Einbringung von thermischer Desorptionsenergie in den porösen Körper, Einrichtungen zum Erzeugen eines Druckgradienten, sowie Einrichtungen zur Abführung durch die Trennschicht permeierter Stoffe, wobei die Trennschicht aus Polymeren, Kohlefasern sowie kohleartigen und/oder metallischen Materialien und/oder oxidischen und nicht-oxidischen keramischen Materialien und/oder Gläsern
- 20 besteht, gelöst.

Die verfahrensbezogene Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen aus mindestens zwei Komponenten gelöst, welches die folgenden Schritte umfaßt:

- 25 a) Kontaktieren einer Trennschicht mit einem zu trennenden Fluidgemisch in einem ersten Arbeitsbereich;
- b) Permeieren wenigstens einer Komponente durch die Trennschicht in einen Sorptionskörper;

- 6 -

- 5 c) Bewegen wenigstens einer Komponente des zu trennenden
 Fluidgemisches durch wie Sorptionskanäle wirkende Bereiche des
 Sorptionskörpers in den Desorptionsbereich des Sorptionskörpers,
 d) Thermisch unterstützte Desorption wenigstens einer im
 Desorptionsbereich vorliegenden Komponente in einen zweiten
 Arbeitsbereich.

Ein weiterer verfahrensbezogener Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein
Verfahren zur Erhöhung der Selektivität und/ oder der Permeabilität von Membranen
10 und/oder von membranartig wirkenden Gastrennsystemen, wobei mindestens eine
Hauptkomponente bevorzugt und mindestens eine Nebenkomponekte wenigstens
partiell durch eine Trennschicht und/oder ein Membransystem permeieren und eine
Hauptkomponente bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen eine
mindestens 10-fach kürzere Verweilzeit als eine Nebenkomponekte aufweist, wobei
15 die Membran und oder das membranartig wirkende Gastrennsystem in situ
asymmetrisch beheizt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als erster Arbeitsbereich der bezüglich
einer Trennschicht bzw. Membran retentat- bzw. feedseitige Raum verstanden und
20 als zweiter Arbeitsbereich der permeatseitige Raum. Erfindungsgemäß bevorzugt ist
es, wenn beide Arbeitsbereiche im wesentlichen fluiddicht miteinander verbunden
sind, so daß einzelne Fluidkomponenten nur durch Permeation durch die
Trennschicht vom ersten in den zweiten Arbeitsbereich wechseln können.

25 Unter asymmetrischer Beheizung des Sorptionskörpers wird erfindungsgemäß
verstanden, daß im wesentlichen nur einzelne Teile, Bereiche oder Oberflächen des
Sorptionskörpers selektiv in ihrer Temperatur verändert, d.h. erhitzt oder abgekühlt
werden. Bevorzugt ist dabei, daß die asymmetrische Beheizung zu einem

- 7 -

Temperaturanstieg im Permeat führt, der um mindestens 50% größer ist als der im Retentat, vorzugsweise mindestens 200 % und besonders bevorzugt mindestens 500%.

- 5 Ein wesentliches Element der vorliegenden Erfindung ist der sogenannte Sorptionskörper. Hierbei handelt es sich um einen porösen Körper, der vorzugsweise aus einem sorptiv wirkenden Material aufgebaut ist. Der Sorptionskörper ist erfindungsgemäß an mindestens einer seiner äußeren Oberflächen mit einer Trennschicht in Kontakt, die selektiv eine oder mehrere Komponenten aus einem
- 10 Fluidgemisch von der Außenseite der Trennschicht in den Sorptionskörper hindurchtreten läßt. Das durch die Membran durchtretende Permeat wird im Porensystem des Sorptionskörpers adsorbiert, chemisorbiert und/oder absorbiert. Den Sorptionskörper wird man vorzugsweise so dimensionieren, daß größere Mengen an Permeat in dessen Porensystem aufgenommen und gegebenenfalls
- 15 zwischengespeichert werden können.

- Der sorptiv wirkende Körper besitzt mehrere Funktionen. Zum einen wirkt er als Träger für die Trennschicht, welcher er ausreichende mechanische Stabilität verleiht, zu anderen bewirkt der Körper durch seine Sorptionseigenschaften, daß die
- 20 Trennschicht während des Betriebs der Fluidtrennvorrichtung von Membrangiften befreit wird, die der Körper von der Trennschicht abführt und in seinem Porensystem aufnimmt und speichert.

- Unter der Bezeichnung "sorptiv wirkend" werden im folgenden sowohl Adsorption
- 25 als auch Absorption und alle denkbaren Spielarten davon wie Chemisorption, Physisorption etc. zusammengefaßt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß Membrangifte, also Stoffe, die auf Membranen so stark sorbiert bzw. festgehalten werden, daß sie die Membranoberfläche blockieren und inaktivieren, während des Betriebs der Trennvorrichtung kontinuierlich dadurch entfernt werden können, daß die Membran
5 auf einen sorptiv wirkenden Trägerkörper aufgebracht wird.

Der Trägerkörper bewirkt ferner, daß Substanzen, die die Membran verunreinigen und verstopfen können, vermutlich über einen Oberflächenflußmechanismus von der Membrantrennschicht in den Trägerkörper abfließen und in seinem
10 Mikroporensystem langfristig gespeichert werden. Es konnte beobachtet werden, daß selbst stark adsorbierte, fest auf der Membran haftende Stoffe kontinuierlich in den Trägerkörper abwandern, und die Trennschicht auf diese Weise permanent frei von Membrangiften bleibt.

15 Indem man die Membran in Kontakt mit einem sorptiven Körper hoher Porosität und hoher innerer Oberfläche bringt, können die auf der inneren Oberfläche des sorptiven Körpers zwar grundsätzlich mobilen, aber schwer desorbierbaren Substanzen von der Membran selbst schnell abfließen. Hierdurch wird verhindert, daß sich jene Spezies als eine Art Kondensatfilm auf der Oberfläche vereinigen, der dann einen deutlich
20 geringeren Dampfdruck aufweist, als die individuellen Spezies (vergleiche Kelvin-Gleichung). Weiterhin vergrößert die große innere Oberfläche des sorptiven Körpers die effektive Austauschfläche zwischen Adsorbat und Fluidphase und beschleunigt damit die effektive Desorptionsgeschwindigkeit auch jener schwer desorbierbaren Spezies.

25

Die Triebkraft für das Abwandern der Membrangifte in den porösen Körper hat sowohl thermodynamische, wie auch kinetische Gründe. Thermodynamisch gesehen ist die Adsorptionseenthalpie im Mikroporensystem des Trägerkörpers höher als auf

der Oberfläche bzw. in den Poren der Membran. Dies hängt vor allem mit den käfigartigen Poren im Träger zusammen, der stärkere Adsorption erlaubt als die Schlitzporen in der Trennschicht. Kinetisch begünstigt ist die Abwanderung von Membrangiften in den Trägerkörper, da die kollektive oberflächliche

5 Adsorbatströmung in Richtung des geringeren Konzentrationsgradienten, wie auch die Gasströmung hinter der Membran, selbst oberflächlich stark adsorbierte Moleküle an die Desorptionskante treibt.

Der Sorptionskörper unterstützt das Abfließen aller Permeate vom eigentlichen

10 Engpaß aller Membrantrennverfahren, der Membran, durch einen nachgelagerten Oberflächenfluß bzw. Kapillarfluß der permeierten Komponenten. Er stellt eine große Austauschoberfläche zur Verfügung, um eine energetisch günstige Desorption zu ermöglichen und zu verhindern, das die Permeate hinter der Membran kondensieren und damit ihren Dampfdruck absenken. Ferner stellt er einen Träger

15 für die Trennschicht bzw. die Membran dar, der bevorzugt eine maximale äußere Oberfläche im Verhältnis zum Volumen realisiert.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung läßt sich prinzipiell auffassen als eine Kombination üblicher Membrantrennverfahren mit Adsorptionsfiltern. Während

20 kontinuierlich arbeitende herkömmliche Membrantrennverfahren durch Unterdruck auf der Permeatseite die selektiv hindurchtretenden Permeate abführen, und so eine Stofftrennung in Permeat und Retentat erfolgt, filtern Adsorptionsfilter aus einem Fluidstrom einzelne Komponenten heraus, die in dem Porensystem des Filters sorptiv festgehalten werden.

25 Herkömmliche Adsorptionsfilter sind bei vollständiger Belegung der Adsorptionsplätze erschöpft und müssen dann diskontinuierlich durch Desorption regeneriert werden. Diese Regeneration erfolgt in der Regel durch Einblasen von

heißem Wasserdampf und anschließender Trocknung des Adsorptionsmaterials, Vakuumdesorption etc.

- Die vorliegende Erfindung verbindet in vorteilhafter Weise die kontinuierliche
- 5 Trennung von Fluidgemischen an Membranen mit der bei herkömmlichen Adsorptionsfiltern möglichen einfachen thermischen, aber diskontinuierlichen Desorption. Auf diese Art und Weise wird ein kontinuierlich arbeitendes Stofftrennverfahren erhalten, welches ohne die Desorption von Permeaten bei hohem Unterdruck auskommt und deren Nachteile vermeidet.
- 10 Die erfindungsgemäße Vorrichtung/das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch geeignet zur Erhöhung der Selektivität und/ oder der Permeabilität von Membranen und/oder von membranartig wirkenden Gastrennsystemen wobei mindestens eine Hauptkomponente bevorzugt und mindestens eine
- 15 Nebenkomponente wenigstens partiell durch eine Trennschicht und/oder ein Membransystem Permeieren und eine Hauptkomponente bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen eine mindestens 10-fach kürzere Verweilzeit als eine Nebenkomponente aufweist, wobei die Membran und oder das membranartig wirkende Gastrennsystem in situ asymmetrisch beheizt wird.
- 20 Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen ist vorzugsweise so aufgebaut, daß ein Sorptionskörper beliebiger äußerer Form vorzugsweise einseitig mit einer Trennschicht ausgestattet wird, die direkt auf der Oberfläche des porösen Sorptionskörpers aufgebracht ist oder zumindest in direktem
- 25 Kontakt, welcher einen Stoffübergang zwischen Trennschicht und Sorptionskörper ermöglicht, mit ihm steht. Die Vorrichtung ist ferner so aufgebaut, daß die vom Sorptionskörper abgewandte, äußere Seite der Membrantrennschicht mit einem aufzutrennenden Fluidgemisch in Kontakt gebracht werden kann, wobei nicht

permeierende Stoffe aus dem Fluidgemisch als Retentat von der Außenseite der Membran wieder abgeführt werden können.

- Wenn die störende oder schwer desorbierbare Nebenkomponente im Feed im
- 5 Konzentrationsbereich zwischen 1 ppm und 50 Volumen-% auftritt, erlaubt die erfindungsgemäße Vorrichtung eine nahezu störungsfreie Abtrennung der Hauptkomponente aus dem zu trennenden Fluidgemisch.

- Der Sorptionskörper synergisiert besonders gut mit Membranen, die nach dem
- 10 Trennmechanismus der Porenkondensation und des Oberflächenflusses funktionieren, da hier jeweils auch sehr große Moleküle durch die Membran gelangen können, die im Desorptionsschritt sich nicht mehr vom Sorbens lösen. Diese Membranen neigen dazu, von ihrer Desorptionsseite her "vollzulaufen", was schließlich zur Verstopfung der Membran führt. Ein wesentliches Merkmal ist dabei die Tendenz, daß die schwer
- 15 desorbierbaren Spezies sich an der Abströmseite anreichern, weshalb es besonders nützlich ist, diese Abströmseite des Sorptionskörpers zumindest temporär zu erhitzen.

- Der erfindungsgemäß verwendbare Sorptionskörper besteht in einer bevorzugten
- 20 Ausführungsform aus einem Material, das eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist, um die Durchleitung von elektrischem Strom durch den Sorptionskörper zu ermöglichen. In besonders bevorzugten Ausführungsformen besteht der Sorptionskörper aus einem Material, das einen entsprechend geeigneten ohmschen Widerstand aufweist, so daß bei Durchleitung eines elektrischen Stroms durch den
- 25 Sorptionskörper dieser gemäß ohmscher Widerstandsheizung eine zumindest teilweise, regionale und/oder vollständige Erwärmung erfährt.

- Der Sorptionskörper gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform ist mit geeigneten Einrichtungen zum Durchleiten von elektrischem Strom ausgestattet, beispielsweise durch direkte Verbindung mit auf gegenüberliegenden Seiten des Körpers angebrachten positiven und negativen Elektroden, die mit einer Stromquelle
- 5 verbunden sind. Ferner sind auf der nichtmembranisierten permeatseitigen Oberfläche des Sorptionskörpers Einrichtungen zur Abführung durch die Trennschicht permeierter Stoffe vorgesehen. Diese Abführung des Permeats kann durch Abpumpen bei geringem Unterdruck, Überleiten eines Permeat- oder Inertgasstromes oder gleichwertige Methoden erfolgen.
- 10
- Jedoch kann der Sorptionskörper natürlich auch aus nichtleitendem Material hergestellt werden, wenn die Erwärmung mit alternativen Heizmethoden wie beispielsweise Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.
- 15 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt einen Sorptionskörper der auf nahezu der gesamten äußeren Oberfläche mit einer Membrantrennschicht versehen ist, und das Permeat beispielsweise über Bohrungen im Inneren des Sorptionskörpers abgeführt wird. Zur Vergrößerung der Membranfläche kann die membranisierte äußere Oberfläche des Sorptionskörpers
- 20 vorzugsweise lamellenartig gestaltet sein.
- Der Sorptionskörper besteht aus einem Material, welches sowohl porös ist und über sorptive Eigenschaften verfügt.
- 25 Die Porengrößen erfindungsgemäß geeigneter Sorptionskörper liegen bei 10 Å bis 1 mm im Durchschnitt.

Erfindungsgemäß geeignete Sorptionskörper weisen eine BET-Oberfläche von mindestens 1 m²/g auf, bevorzugt von mindestens 10 m²/g und besonders bevorzugt zwischen 250 und 2000 m²/g. Typischerweise liegt die BET-Oberfläche erfindungsgemäßer Sorptionskörper zwischen etwa 750 und 2000 m²/g.

5

Geeignete Materialien für erfindungsgemäße Sorptionskörper umfassen beispielsweise Aktivkohle, gesinterte Aktivkohle, amorphen, pyrolytischen Kohlenstoff, Keramiken wie beispielsweise gegebenenfalls dotierte Silizium- und Aluminiumoxide, Zeolithe (Typ A, Y, ZSM5), metallocdotierte Zeolithe, leitfähige Polymere wie zum Beispiel Polydiacetylene, Polycarbazole, Kohlenstoffdotierte Silikonelastomere, Luvocom[®]-Kunststoffe, metallocdotierte Polycarbonate, poröses Glas (Quarz, Vycor[®]), etc. Besonders bevorzugt sind Sorptionskörper auf Kohlenstoffbasis, insbesondere solche aus gesinteter Aktivkohle, oder aus pyrolysierten Papiermaterialien.

15

Derartige Sorptionskörper auf Aktivkohlebasis lassen sich relativ einfach in beliebiger Form nach bekannten Verfahren zur Formkörperherstellung aus sinterbaren Materialien herstellen.

20 Erfindungsgemäße Sorptionskörper sind mit nahezu beliebigen äußeren Formen verwendbar, beispielsweise in Form von Platten oder Rohren. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von durch Extrusion hergestellten Formkörpern, insbesondere solche mit Lamellenstruktur. Deren Herstellung ist seit langem im Stand der Technik bekannt (siehe hierzu für Kohlenstoffkörper z.B. Fuel 1881, Vol. 60, S. 817ff, DE 21
25 19 829, DE 36 18 426). Üblicherweise erfolgt die Herstellung von Aktivkohle-Formteilen danach durch Verpressen von Kohle/Binder-Gemischen, anschließendes Sintern und Dampfaktivierung.

- In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird als Sorptionskörpermaterial gesinterte Aktivkohle mit einer Dichte von 0,2 - 1,8 kg/l, vorzugsweise 0,4 - 1,0 kg/l, und einer BET-Oberfläche von größer als 100 m²/g, vorzugsweise größer als 500 m²/g, mehr bevorzugt größer als 800 m²/g, besonders bevorzugt größer als 1000 m²/g und insbesondere bevorzugt von größer als 1200 m²/g. Derartige gesinterte Aktivkohlematerialien ermöglichen eine hohe Oberflächenmobilität adsorbierter Komponenten. Weiterhin ist derartiges Aktivkohlematerial konstruktiv besonders geeignet für die Anbringung von Bohrungen für Abströmkanäle.
- 5
- 10 In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird der Sorptionskörper aus einer pyrolysierten papierhaltigen Grundmatrix hergestellt, die in geeigneter Weise gefaltet, geprägt und kompaktiert wird, um einen Sorptionskörper mit möglichst großer äußerer Oberfläche auf kleinstem Raum zu gewährleisten.
- 15
- Entsprechende Sorptionskörper lassen sich durch Pyrolyse einer flächigen, papierhaltigen Grundmatrix, insbesondere einer Grundmatrix aus polymeren faserhaltigen Materialien, unter Sauerstoffausschluß bei erhöhter Temperatur erhalten. Die papierartige Grundmatrix kann gegebenenfalls vor der Pyrolyse mit
- 20 Rillenmustern geprägt und/oder in verschiedenen geometrischen Anordnungen kompakt zu Paketen gefaltet werden. Ferner kann im Anschluß an die Pyrolyse der erhaltene Sorptionskörper durch chemische Gasphasenabscheidung von flüchtigen Keramikprecursoren oder Kohlenwasserstoffverbindungen modifiziert werden, um eigensteife, membranisierte und selbsttragende Sorptionskörpersysteme mit günstigen Poreneigenschaften zu erhalten.
- 25

- 15 -

Erfindungsgemäß verwendbare und bevorzugte membranisierte Sorptionskörper auf pyrolysierter Papierbasis lassen sich folgendermaßen einfach und kostengünstig herstellen:

- 5 Zunächst wird in einem ersten Schritt ein geeignetes Faserpapier mit Glas- und Kohlefasern versetzt und mit Bitumen, Teer aromatischen Harzen und dergleichen imprägniert.

- Insbesondere eignen als Faserpapiere solche, die im wesentlichen aus natürlichen,
10 halbsynthetischen und/oder synthetischen Faserstoffen bestehen. Die Faserstoffe gewährleisten bei der während der Pyrolyse/Carbonisierung auftretenden Verdichtung eine ausreichende Porosität.

- Geeignete natürliche Faserstoffe umfassen Abaka, Bambus, Hanf, Cellulose,
15 Amylose, Stärke, Polyosen, Lignin, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Kokos, Kenaf, Ramie, Rosella, Sunn, Urena, Leinen, Baumwolle, Kapok , sowie Fasern aus Getreide-Stroh, Alfa- oder Esparto-Gras, Fique, Henequen, Manila, Phormium, Bagasse, Linters und dergleichen.

- 20 Geeignete halbsynthetische Faserstoffe werden ausgewählt aus Sulfat-Zellstoff, Sulfit-Zellstoff, Natron-Zellstoff, Cellulosederivate wie Celluloseester und -ether, Celluloseacetat, Alginat, Viskose, Kupferseide, Polyisoprene und dergleichen.

- Geeignete synthetische Faserstoffe werden ausgewählt aus Homo- und Copolymeren
25 von Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polyurethan, sowie Glasfasern, Glasmikrofasern und dergleichen.

- 16 -

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Papier, ausgewählt aus Abaka-Langfaserpapier, Teebeutelpapier, Leinenpapier, Büttenpapier, Druckpapier, Filtrierpapier, Fließpapier, holzfreies Papier, holzhaltiges Papier, Kraftpapier, Krepppapier, Kartonpapier, Pappe, LWC-Papier, Ölpapier, Overlaypapier, Packpapier,
5 Recyclingpapier, Synthesefaserpapier, Tissue und dergleichen, verwendet.

Besonders geeignet sind Papiere mit einer volumenbezogenen Fläche von mindestens $1.000\text{ m}^2/\text{m}^3$, vorzugsweise $10.000\text{ m}^2/\text{m}^3$ und besonders bevorzugt $20.000\text{ m}^2/\text{m}^3$. Insbesondere bevorzugt wird Leinenpapier mit einem Flächengewicht von etwa 20
10 g/m^2 , oder auch Abaka-Langfaserpapier mit einem Flächengewicht von ca. $12\text{ g}/\text{m}^2$.

Im Siebdruck oder ähnlichen Verfahren kann anschließend auf die Glasfaserseite eine Mischung aus Siliziumoxid und aromatischem Harz in einer dünnen Schicht, beispielsweise einige μm dick, in Form von Rillen oder Linienmustern aufgetragen
15 werden. Das derart vorbehandelte Papier wird anschließend geprägt, um eine Struktur mit rillenartigen Vertiefungen zu erzeugen, die im späteren Sorptionskörper als Strömungskanäle fungieren. Vorteilhaft ist es weiterhin dem Papier eine Wellenprägung zu überlagern, womit sich letztlich ein möglicher Schrumpf im Wärmebehandlungsprozeß in Faltrichtung ausgleichen läßt.

20 Um Permeat- und/oder Feedströmungen während des Betriebes einer erfindungsgemäßen Sensors in geeigneter Weise zu lenken und deren Strömungsprofil zu optimieren, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, eine Rillenstruktur in Form paralleler Rillen vorzusehen. Bei nachfolgender Faltung des
25 Papiers ergeben sich aus den Rillen definierte Abströmkanäle, die auf der Feedseite der Membran eine optimale Verwirbelung der Fluide und auf der Permeatseite schnellen Stoffaustausch ermöglichen. Jedoch können je nach Form des zu pyrolysierenden Materials und spezifischem Verwendungszweck der Membran auch

- 17 -

beliebige andere Oberflächenstrukturierungen, z.B. Vertiefungen, Noppen und dergleichen, aufgebracht werden, die der Fachmann entsprechend wählen wird.

- Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist das Aufprägen von Diagonal-Rillen im
- 5 Abstand von ca. 100 nm auf das Papier, wahlweise einseitig oder beidseitig auf dem Papierbogen. Besonders bevorzugt ist eine permeatseitige Strukturprägung, die mittels dem Fachmann bekannter Prägetechniken, beispielsweise durch Walzenprägung, erzeugt werden kann.
- 10 Zwei dieser Papiere bzw. Papierbahnen werden dann über einander gebracht, so daß die Prägung, bzw. die gegebenenfalls diagonal aufgedruckten Rillen im Winkel, vorzugsweise im rechten Winkel, aufeinander liegen und schließlich zu einem Paket, insbesondere einem Doppelfaltenpaket gefaltet. Ein erfindungsgemäß besonders geeignetes Faltenpaket weist vorzugsweise mehrere hundert Falten auf.
- 15 Ein solches Faltenpaket wird in einen Ofen gebracht und dort mit einer hierfür geeigneten Vorrichtung z.B. über Pumpen vollflächig abgesaugt bzw. mit einem Unterdruck beaufschlagt.
- 20 In einer ersten Temperaturbehandlungsstufe wird das Doppelfaltenpaket unter Inertgas, z.B. N₂, Argon und dergleichen für bestimmte Zeit, im allgemeinen etwa 0,5 bis 3 Stunden, je nach Größe des Faltenpaketes, auf erhöhte Temperatur, z.B. 100 bis 250 °C, gebracht. Die aromatischen Harze härten dabei aus, die Ober- und Unterfaltung ziehen sich dabei jeweils an den Stirnseiten abdichtend zusammen bis
- 25 ein relativer Unterdruck von 50 bis 500 mbar, vorzugsweise etwa 200 mbar erreicht wird.

In einer zweiten Temperaturbehandlung wird das Doppelfaltenpaket zwischen etwa 250°C und 800°C unter Inertgas carbonisiert, wobei die Carbonisierungsgase vorzugsweise kontinuierlich abgesaugt werden. Hierfür werden etwa 2 bis 8 Stunden benötigt, je nach Größe des Faltenpaketes.

5

Anschließend wird in einer dritten Temperaturbehandlungsstufe das Doppelfaltenpaket bei etwa 1000°C bis 2000 °C getempert. Hierbei bilden sich an den vorher Siliziumoxid beschichteten Stellen Siliziumcarbide und gemischte Siliziumoxide und -carbide aus, die unter anderem für ausreichende mechanische
10 Stabilität und chemische Inertheit des fertigen Bauelements sorgen.

In einer vierten Temperaturbehandlungsstufe bei ca. 500 bis 1800 °C wird das getemperte Doppelfaltenpaket vormembranisiert bzw. abgedichtet um einen erfindungsgemäß verwendbaren Sorptionskörper zu ergeben.

15

Erfindungsgemäße Sorptionskörper sind an mindestens einer äußeren Oberfläche mit einer geeigneten Trennschicht versehen. Im bevorzugtesten Fall ist der Sorptionskörper selbst eine Membran. Geeignete Trennschichten umfassen Polymermembranen, beispielsweise aus PTFE, Polyacrylnitril-
20 Copolymermembranen, Cellulose und Cellulosederivate, wie z.B. Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Cellulosenitrat, Viskose, Polyetherimid, Polyoktylmethylsilan, Polyvinylidenchlorid, Polyamide, Polyharnstoff, Polyfuran, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen Polysulfone, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Ethylvinylalkohol, Polydimethylsiloxan, Polystyrol, Polyvinylchlorid,
25 Polyvinylfluorid, Poly(ethylenterephthalat), Polyimid, Polycaprolactam, sowie Copolymerisate unterschiedlicher Polymere.

Ferner können geeignete Trennschichten auf erfindungsgemäßen Sorptionskörpern keramische Membran umfassen, beispielsweise aus Glas, Siliziumdioxid, Silikaten, Aluminiumoxid, Perowskit, Bornitrid, Aluminosilikaten, Zeolithen, Titanoxiden, Zirkonoxiden, Borsilikaten, Kombinationen der vorgenannten und dergleichen.

5

Auch die Verwendung von Metallmembranen auf der Basis von Übergangsmetallen wie Pd, Pt, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Au und/oder Ag und Mischungen/Legierungen und dergleichen ist erfindungsgemäß praktikabel.

10 Auch die Verwendung von Kohlefasermembranen, ein- und mehrwandige Kohlenstoff-Nanotubes, Kohlenstoffmolekularsieb, insbesondere auch CVD-abgeschiedene Aktivkohle als Trennschicht ist möglich und in besonderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

15 Zur Erzeugung von Kohlenstoffmembranen auf Form- bzw. Sorptionskörpern sind sogenannte CVD-Verfahren besonders geeignet. Hierzu wird ein Träger, im Fall der vorliegenden Erfindung das Sorptionskörper-Faltenpaket mit Kohlenwasserstoff abspaltenden Verbindungen bei hohen Temperaturen behandelt (vgl. G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall, London, 1993, Seite 85 ff., US
20 3,960,769, und US 3,979,330).

Als Kohlenwasserstoff-abspaltende Verbindungen kommen nahezu alle bekannten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit ausreichender Flüchtigkeit in Frage. Beispiele hierfür sind Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, lineare und
25 verzweigte Alkane, Alkene und Alkine mit Kohlenstoffzahlen von C₁₋₂₀, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphthalin etc., ein- und mehrfach alkyl-, alkenyl- und alkynylsubstituierte Aromaten wie zum Beispiel Toluol, Xylol, Kresol, Styrol etc. und dergleichen. Diese werden in CVD-Verfahren zumeist in geringer

Konzentration in einem Inertgas wie zum Beispiel Stickstoff, Argon oder dergleichen verwendet. Auch der Zusatz von Wasserstoff und/oder Wasserdampf zu entsprechenden Abscheidegasgemischen ist möglich.

- 5 Zur gleichmäßigeren Verteilung der abgeschiedenen Aktivkohlemembran auf dem Sorptionskörper wird eine Variation der CVD-Methode, das in der Literatur beschriebene und dem Fachmann wohlbekannte sogenannte CVI-Verfahren (Chemical Vapour Infiltration), siehe z.B. auch W. Benzinger et al., Carbon 1996, 34, Seite 1465) angewandt. Hierbei werden während der Abscheidung der Membran
- 10 die Zersetzungsgase der Kohlenstoff-abspaltenden Verbindungen mittels eines kontinuierlichen Vakuums an die Oberfläche des Sorptionskörpers gesaugt, wo sich der Kohlenstoff selektiv abscheidet ("forced-flow-CVI"). Dadurch wird ein im wesentlichen homogenes Porengefüge in der Aktivkohlemembran erhalten. Die Homogenisierung des Porengefüges mittels forced-flow-CVI erhöht zudem die
- 15 mechanische Festigkeit der Membran. Optional kann nach der CVI-Membranisierung ein weiterer Sinterschritt bei Temperaturen von bis zu 2000°C durchgeführt werden, um die Homogenisierung und Festigkeit weiter zu stabilisieren. Für CVI-Prozesse werden im wesentlichen dieselben oben erwähnten Kohlenwasserstoff-abspaltenden Verbindungen wie bei CVD-Verfahren angewandt.

20

Auch kann bei zu geringer Permeabilität der resultierenden Kohlenstoffmembran das Porensystem nachträglich erweitert werden, in dem man die Membran kurzzeitig mit einem Oxidationsmittel, zum Beispiel Salpetersäure, benetzt und anschließend thermisch nachbehandelt.

25

Besonders bevorzugt wird ein Gemisch aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Benzol, und Wasserstoff mit leichtem Überdruck in das Faltenpaket eingeblasen und stirnseitig

wird ein Gasgemisch aus Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, und Wasserdampf eingeblasen, das durch die Strömungskanäle zwischen der Oberfaltung und Unterfaltung strömt. In dem Bereich wo beide Gasgemische zusammentreffen wird vornehmlich Kohlenstoff abgeschieden, der die jeweiligen Faltenreihen abdichtet und damit vormembranisiert.

Die Dicke der resultierenden Kohlenstoffmembranschicht bei erfindungsgemäß verwendbaren Sorptionskörpern beträgt bis zu 2 mm, bevorzugt bis zu 100 µm, besonders bevorzugt bis zu 10 µm.

In bevorzugten Ausführungsformen können in die Kohlenstoffmembran zusätzlich katalytisch aktive Metalle eingelagert sein, insbesondere Edelmetalle wie Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold; und/oder Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, um die Trennselektivität der Membran zu erhöhen.

Bei der oben genannten bevorzugten Ausführungsform eines Sorptionskörpers auf der Basis von Papiergrundstoffen wird anschließend in einer optionalen fünften und letzten Temperaturbehandlungsstufe bei etwa 500 bis 900 °C an die Ober- und Unterfaltung des Faltenpakets eine elektrische Spannung angelegt. Anschließend wird flächenseitig Stickstoff eingeblasen, stirnseitig wird Stickstoff mit 10% Wasserdampf eingeblasen. An den verbliebenen elektrisch leitenden Kontaktstellen zwischen Ober- und Unterfaltung stellt sich ein Kurzschlußstrom ein, der diese Kontaktstelle auf Temperaturen erhitzt bei denen Kohlenstoff durch Wasserdampf oxidiert und damit zu gasförmigem CO und/oder CO₂ abgebaut wird. In dem mechanischen Kontaktbereich zwischen Ober- und Unterfaltung bleibt damit im wesentlichen nur SiO₂, Glas oder SiC zurück, der das Bauelement mechanisch und chemisch stabilisiert.

Anschließend läßt man den fertigen mit einer Kohlenstoffmembran membranisierten Sorptionskörper abkühlen.

- 5 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der membranisierte Sorptionskörper, wie oben beschrieben, in Form eines Membranpaketes aus pyrolysierten papierartigen Grundstoffen ausgebildet. Der Fachmann wird sich dessen bewußt sein, daß nahezu jede beliebige andere Geometrie bzw. Form des Sorptionskörpers auch erfindungsgemäß verwendbar ist. Besonders bevorzugt ist
10 jedoch das gefaltete Membranpaket, da es größtmögliche Membranoberfläche auf kleinstem Raum ermöglicht.

- Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Vorrichtung aus einer geprägten Faltstruktur aufgebaut, wobei die Faltendichte zwischen 1 und 1000 Falten pro cm, bevorzugt
15 zwischen 10 und 100 Falten pro cm liegt. Ferner sind eingeprägte Strömungskanäle bevorzugt, deren minimaler Abstand in der Membranebene zwischen 1 µm und 5 cm, vorzugsweise zwischen 100 µm und 5 mm liegt.

- Das Membranpaket wird durch vielfache Faltung einer faserhaltigen Papiermatrix zu
20 einem kompakten Faltenpaket, anschließender Pyrolyse unter Sauerstoffausschluß und Membranisierung mittels CVD-abgeschiedenen Kohlenstoff wie oben beschrieben hergestellt.

- Insbesondere bevorzugt als Sorptionskörper ist eine Wurzelstruktur, die aus einem
25 geprägten und gefalteten Flächengebilde erzeugt wird.

Anstelle von CVD-Kohlenstoffmembranen können erfindungsgemäß auch Kohlefasermembranen eingesetzt werden. Kohlefasermembranen können beispielsweise entsprechend dem Verfahren von Soffer et al. (US 5,925,591) auf

einfache Weise durch Pyrolyse von Cellulosehohlfasern hergestellt werden. Hierzu wird eine Cellulosefaserschicht auf dem porösen Sorptionskörper aufgebracht und gegebenenfalls nach einem Trocknungsschritt bis zur Pyrolyse erhitzt, wobei zeitweise während der Katalyse Lewis-Säuren oder flüchtige Salze zugesetzt werden, 5 die als Karbonisierungskatalysatoren wirken.

Bei Verwendung von Modulen aus Hohlfasermembranen ist es bevorzugt, wenn diese ebenfalls erfindungsgemäß asymmetrisch beheizt werden.

In bestimmten Ausführungsformen kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, 10 Kohlenstoff- und Aktivkohlemembranen mit Metallmembranen, Polymermembranen und/oder oxidischen Keramikmembranen zu kombinieren.

Ein Beispiel für die Kombination von Aktivkohle mit Metallmembranen ist die Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf, wobei die erfindungsgemäße 15 Vorrichtung einen Palladiumbeschichteten Sorptionskörper aus Aktivkohle verwendet, und das gebildete H_2 durch die Pd/Kohlenstoff-Membran durchtritt.

Bei zu geringer Permeabilität der resultierenden Membran kann das Porensystem auch nachträglich noch erweitert werden, indem man die Membran kurzzeitig mit 20 einem Oxidationsmittel, z.B. HNO_3 , benetzt, und anschließend thermisch nachbehandelt.

Die Porengrößen erfindungsgemäß verwendbarer Membranen variieren in breiten Bereichen. So ist es erfindungsgemäß möglich, den Sorptionskörper mit einer 25 Kohlenstoff-Molekularsiebmembran auszustatten, die bestimmte Komponenten des Fluidgemisches aufgrund deren unterschiedlichen Mobilitäten abtrennt. Die Porengrößen derartiger Kohlenstoff-Molekularsiebmembranen sind entsprechend groß, beispielsweise für die Trennung von Gasen in der Regel bis zu 7 Å im

Durchmesser. Für Trennungen nach dem Mechanismus der partiellen Kondensation einzelner Komponenten können die Poren entsprechender erfindungsgemäß verwendbarer Membranen im genannten Bereich der Mikroporosität liegen, d.h. mit Durchmessern von $< 20 \text{ \AA}$. Bevorzugt sind Membranen mit durchschnittlichen

5 Porengrößen von 3 bis 20 \AA , insbesondere bevorzugt von 3 bis 7 \AA .

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen mittels der Sorptionskörpervorrichtung erfolgt derart, daß auf der Außenseite der Trennschicht das zu trennende Fluidgemisch aufgebracht wird, und einzelne Komponenten des

10 Fluidgemisches durch die Trennschicht in den porösen Sorptionskörper hindurchtreten. Dort werden die Permeate im Porensystem sorbiert (adsorbiert, chemisorbiert und/oder absorbiert) und mittels Oberflächenfluß, aufgrund von Platzwechselvorgängen sorbierter Spezies, Diffusion und/oder ähnlicher Transportprozesse im Porensystem des Sorptionskörpers verteilt.

15 Erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß die Permeabilität der Trennschicht verringernde Komponenten zum Zweck der in situ Regeneration der Trennschicht durch direkten Kontakt der Trennschicht mit einem Sorptionskörper in diesen abfließen und dort gegebenenfalls zwischengespeichert werden, und anschließend in einen

20 Desorptionsbereich des Sorptionskörpers transportiert werden, an dem Komponenten thermisch unterstützt desorbieren.

Die Erwärmung von Teilen des Sorptionskörpers mittels geeigneter Vorrichtungen zum Einbringen von Energie kann auch durch elektrische Heizleiter, Infrarotstrahler,

25 Induktionsheizung, Mikrowellenheizung, UV-Strahler, Halogenstab-Heizung, und/oder Durchleiten heißer Fluidströme durch dem Sorptionskörper erfolgen.

- 25 -

Die erfindungsgemäß verwendeten Vorrichtungen zum Einbringen von Energie können vorteilhaft desorptionsseitig angeordnete Katalysatoren umfassen, welche die Oxidation von permeierenden organischen Substanzen ermöglichen, wobei die Katalysatoren Pd, Cu, Ag, Pt oder Ni, gegebenenfalls auf porösen keramischen

5 Trägern, umfassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so ausgeführt werden, daß die Temperatur im zweiten Arbeitsbereich kleiner, gleich oder größer als im ersten Arbeitsbereich gewählt wird.

10

Auch die Einbringung chemischer Energie in den Sorptionskörper in Form von Reaktionswärme ist in bestimmten Ausführungsformen der Erfindung verwirklicht. So die Reaktionswärme der katalytischen Oxidation von organischen Permeaten an in den Sorptionskörper eingebrachten Katalysatoren für die Desorption der Produkte

15 genutzt werden. Geeignete Katalysatoren sind z.B. Pd, Ag, Cu, Pt und Ni, gegebenenfalls auf porösen keramischen Trägern innerhalb oder außerhalb des Sorptionskörpers.

20 Allgemein gesagt ist die erfindungsgemäße Vorrichtung und das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Arbeitsbereiche Mittel zur Erzeugung und/oder Verstärkung eines Konzentrationsgradienten bezüglich mindestens einer permeierenden Komponente vom ersten in den zweiten Arbeitsbereich vorgesehen sind, wobei diese Mittel aus Kühl- oder Heizvorrichtungen, Mittel zur Erzeugung

25 von Unter- oder Überdruck, elektrische Potentiale und dergleichen ausgewählt sind.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einem vom ersten zum zweiten Arbeitsbereich abfallenden Druckgradienten ausgeführt.

Im allgemeinen wird der Sorptionskörper auf der Permatseite der Trennschicht liegt.
In einer alternativen Ausführungsform umfassen die Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles geeignete Kühlvorrichtungen auf der Permeatseite der
5 Trennschicht, welche ein kontinuierliches Ausfrieren/Auskondensieren des Permeats gewährleistet.

Zusätzlich oder alternativ zu Kühl- und Heizvorrichtungen auf der Permeatseite erfindungsgemäßer Membranvorrichtungen ist auch die Anlegung von Unterdruck
10 auf der Permeatseite zur Erzeugung oder Verstärkung eines Konzentrationsgradienten vorteilhaft anwendbar. Insbesondere bei Gasgemischtrennungen ist die retentatseitige (erster Arbeitsbereich) Anwendung von Überdruck in erfindungsgemäßen Membranvorrichtungen geeignet zur Erzeugung eines den Permeatfluß steigernden Konzentrationsgefälles. Auch die Kombination
15 von Überdruck auf der Retentatseite und Unterdruck auf der Permeatseite der Membran, gegebenenfalls in Kombination mit Heiz- oder Kühlvorrichtungen auf der Permeatseite ist in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung vorteilhaft einsetzbar.

20 Zur Auftrennung ionischer bzw. elektrisch leitfähiger Fluidgemische ist die Anlegung eines elektrischen Potentialgradienten an der Trennschicht besonders vorteilhaft, um einen Konzentrationsgradienten zu erzeugen. Hierzu kann durch entsprechende Anordnung von Elektroden in beiden Arbeitsbereichen die Membranvorrichtung ein elektrischer Potentialgradient erzeugt werden, das mittels
25 geeigneter Steuervorrichtungen regelbar ist, so daß sowohl der Permeatfluß, als auch die Selektivität der Membran entsprechend gesteuert werden kann.

Erfindungsgemäße Vorrichtungen erreichen je nach Materialkombination Tetrachlorkohlen-stoffbeladungen zwischen 10 und 90 Gew.-%, Benzolbeladungen bei Auftragung von 3,2 g/m² von mindestens 3 Gew.-%, sowie Iodzahlen von mindestens 1 mg/g, bevorzugt von mindestens 75 mg/g.

5

Die erfindungsgemäße Fluidtrennung kann im allgemeinen im Temperaturbereich zwischen minus 200°C und plus 1000°C erfolgen, wobei die zu wählende Temperatur im einzelnen von der gewählten Vorrichtung und der zu lösenden Trennaufgabe abhängt und in weiten Bereichen schwanken kann.

10

Die zum Zwecke der Desorption benötigte Temperatur in erfindungsgemäßen Sorptionskörpern liegt je nach Art der Trennaufgabe, der konkreten Vorrichtung und der zu desorbierenden Komponenten, bei Gastrennungen, Pervaporation und Dampfpermeation zwischen - 200 und 300 °C, bevorzugt zwischen 0 und 150 °C. In

15 Einzelfällen kann auch auf höhere Temperaturen aufgeheizt werden, bis zu 500 °C oder mehr, insbesondere bei keramischen Sorptionskörpern. Bei Trennungen in kondensierter Phase sind im allgemeinen Temperaturen im Bereich von 20 und 150 °C bevorzugt. Der Fachmann wird die geeignete Temperatur für das jeweilige Trennverfahren mittels erfindungsgemäßer Vorrichtungen durch einfache Versuche
20 ermitteln und festlegen.

Bei der Trennung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen an Perowskitmembranen können auch Betriebstemperaturen bis zu 800°C und mehr verwendet werden.

25 Die erfindungsgemäße Vorrichtung wie auch das erfindungsgemäße Verfahren können an verschiedenste Trennaufgaben angepaßt werden. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist sowohl die allgemeine Trennung von Gasgemischen in einzelne Komponenten, wie beispielsweise die

Sauerstoffgewinnung aus Luft, Wasserstoffabtrennung aus Prozeßgasen, die Abtrennung von CO₂ aus Erdgas, die Abtrennung von Methan und/oder CO₂ von Wasserstoff und dergleichen auf einfache und kostensparende Weise möglich, ohne auf die Anwendung starken Unterdrucks oder Druckwechsellmethoden angewiesen zu sein.

Bei der Trennung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen an erfindungsgemäßen Verfahren kann Sauerstoff je nach Art der verwendeten Membran auf bis zu 80 Gew.-%, bei Hochtemperatur-Perowskitmembranen sogar auf bis zu 99 Gew.-% angereichert werden, wobei Sauerstoff permeiert.

Auch die Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen, sowie CO₂ aus Erdgas, sind typische Anwendungen erfindungsgemäßer Vorrichtungen, wobei Kohlenwasserstoffe bzw. CO₂ als Permeat angereichert werden.

Auch kann die erfindungsgemäße Vorrichtung durch Wahl geeigneter Materialien für den Sorptionskörper und die Membran zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen in pertraktiven Verfahren oder bei Pervaporationsprozessen verwendet werden, wie auch bei Dampfpermeation, Entfeuchtung und/oder Entkeimung von Luft und Gasen, Zu- oder Abluftfiltration, etc.

Der besondere Vorteil erfindungsgemäßer Vorrichtungen bei Filtrationsanwendungen ist, daß hier Partikelfiltration mit molekularer Adsorption kombiniert wird. Die ermöglicht Filtrationsprozesse selbst bei sehr hohem Druck (100 bar). Die Innenheizung des Filters ermöglicht dabei sowohl die Sterilisation, als auch die in situ Regeneration des Adsorbens.

Auch kann bei sehr geringem Filtrationsbedarf das Permeat diskontinuierlich abgesaugt werden bzw. die Regeneration auch diskontinuierlich erfolgen. Der Sorptionskörper fungiert hier auch als Zwischenspeicher bzw. Reservoir für sorbierte Stoffe.

5

Die Abführung von Retentat aus dem ersten Arbeitsbereich nach einer gewissen Kontaktzeit und des Permeats aus dem zweiten Arbeitsbereich kann vorzugsweise auf voneinander getrennten Wegen erfolgen. Zur weiteren Erhöhung des An- bzw. Abreicherungsgrades können die Fluidgemische in Kontakt mit weiteren

10 erfindungsgemäßen Vorrichtungen gebracht werden, im Sinne einer Reihenschaltung der Membranen. Hierbei kann z.B. das bereits gewonnene Retentat als Kreislaufgas zur Abführung weiteren Retentats im ersten Arbeitsbereich einer nachgeschalteten und/oder parallel geschalteten Membranvorrichtung verwendet werden, indem es beispielsweise im Kreislauf geführt wird. Ebenso kann das aus dem zweiten

15 Arbeitsbereich gewonnene Permeat zur Abführung desorbierten Komponenten aus dem zweiten Arbeitsbereich einer nachgeschalteten und/oder parallel geschalteten Membranvorrichtung verwendet werden. Auch die parallele Fluidstromführung auf eine Vielzahl von erfindungsgemäßen Vorrichtungen mit zwischengeschalteten Kühlvorrichtungen ist erfindungsgemäß vorgesehen. Durch Parallel- und/oder

20 Reihenschaltung mehrerer erfindungsgemäßer Vorrichtungen lassen sich so hochreine Permeate bzw. Retentate aus Fluidmischungen in kondensierter und nichtkondensierter Phase gewinnen.

Für Sauerstoff-Stickstofftrennungen kann eine erfindungsgemäße Vorrichtung

25 vorteilhaft mit einer nachgeschalteten Pressure-Swing-Adsorptionsanlagen mit Zeolithmembran (Zeolith-PSA-Technologie) betrieben werden, um besonders hoch angereicherte Permeate bereits bei geringen Temperaturen zu erhalten. Auch die

- 30 -

Nachsaltung einer Perowskitmembranvorrichtung kann zur weiteren Anreicherung von Sauerstoff bei derartigen Trennungen vorgesehen werden.

ANSPRÜCHE

1. Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen, umfassend einen porösen und sorptiv wirkenden Körper, der an mindestens einer seiner äußeren
5 Flächen in direktem Kontakt mit einer Trennschicht steht, Einrichtungen zur asymmetrischen Beheizung zur gezielten Einbringung von thermischer Desorptionsenergie in den porösen Körper, Einrichtungen zum Erzeugen eines Druckgradienten, sowie Einrichtungen zur Abführung durch die Trennschicht permeierter Stoffe, wobei die Trennschicht aus Polymeren, Kohlefasern sowie
10 kohleartigen und/oder metallischen Materialien und/oder oxidischen und nicht-oxidischen keramischen Materialien und/oder Gläsern besteht.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Körper aus Aktivkohle, gesinterter
15 Aktivkohle, amorphem und/oder pyrolytischem Kohlenstoff, Kohlefasern, elektrisch leitfähiger Keramiken, dotierten und nichtdotierten Silizium- und Aluminiumoxiden, SiC, Zeolithen, metallocdotierten Zeolithen, leitfähigen Polymeren, Polydiacetylen, Polycarbazol, Kohlenstoff-dotiertem Silikonelastomer, Luvocom[®]-Kunststoff, metallocdotierten Polycarbonaten poröses Glas, Glasfasern, poröses Titanoxid,
20 Zirkonoxid und dergleichen sowie aus Mischungen derselben besteht.
3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Körper eine BET-Oberfläche von mindestens 1 m²/g, bevorzugt von mindestens 10 m²/g, besonders bevorzugt von
25 mindestens 50 m²/g und insbesondere bevorzugt zwischen 250 und 2000 m²/g aufweist.

- 32 -

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine Polymermembran umfaßt, die
aus der Gruppe bestehend aus PTFE, Polyacrylnitril-Copolymer, Cellulose,
5 Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Cellulosenitrat, Viskose, Polyetherimid,
Polyoktylmethylsilan, Polyvinylidenchlorid, Polyamid, Polyharnstoff, Polyfuran, ,
Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, und/oder Copolymerisate davon
ausgewählt ist.
- 10 5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht aus Kohlefasern, Aktivkohle,
pyrolytischem Kohlenstoff, ein- oder mehrwandigen Kohlenstoff-Nanotubes,
Kohlenstoffmolekularsieb, und insbesondere aus CVD-abgeschiedener Aktivkohle
besteht.
- 15 6. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser der Trennschicht
zwischen etwa 3 Å und 7 Å liegt.
- 20 7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht Metallmembranen aus
Übergangsmetallen wie Pd, Pt, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Au und /oder Ag und
Mischungen/Legierungen dergleichen umfaßt.
- 25 8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine keramische Membran umfaßt,
die aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glas,
Siliziumdioxid, Silikate, Aluminiumoxid, Aluminosilikate, Zeolithe, Titanoxide,

Zirkonoxide, Bornitrid, Borsilikate, SiC, Titannitrid, Kombinationen der vorgenannten und dergleichen ausgewählt ist.

9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennschicht Kohlenstoff oder Aktivkohle in Kombination mit Polymermembranen, Metallmembranen oder oxidischen und/oder nichtoxidischen Keramiken umfaßt.
10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennschicht Kohlenstoff oder Aktivkohle umfaßt, die mit Übergangsmetallkomplexen imprägniert ist, bevorzugt Fe, Ni, Co enthaltende Übergangsmetallkomplexe, die selektiv Sauerstoff oder Stickstoff oder Kohlenmonoxid oder Wasserstoff aufnehmen und permeieren können.
- 15 11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Desorptionsenergie in Form von thermischer, elektrischer und/oder Strahlungsenergie in den porösen Körper eingebracht wird.
- 20 12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtungen zum Einbringen von Energie elektrische Heizleiter, Elektroden zur Stromzufuhr in elektrisch leitfähige poröse Körper, Infrarotstrahler, Induktionsheizung, Mikrowellenheizung, UV-Strahler, und/oder Einrichtungen zum Durchleiten heißer Fluidströme umfassen.
- 25 13. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtungen zum Einbringen von Energie desorptionsseitig angeordnete Katalysatoren, welche die Oxidation von permeierenden organischen Substanzen ermöglichen, umfassen, wobei die

- 34 -

Katalysatoren Pd, Cu, Ag, Pt oder Ni, gegebenenfalls auf porösen keramischen Trägern, umfassen.

14. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 **dadurch gekennzeichnet**, daß die asymmetrische Beheizung zu einem Temperaturanstieg im Permeat führt, der um mindestens 50% größer ist als der im Retentat.

15. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorrichtung aus einer geprägten Faltstruktur aufgebaut ist, wobei die Faltendichte zwischen 1 und 1000 Falten pro cm, bevorzugt zwischen 10 und 100 Falten pro cm liegt.

16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorrichtung eingeprägte Strömungskanäle enthält, deren minimaler Abstand in der Membranebene zwischen 1 µm und 5 cm, bevorzugt zwischen 100 µm und 5 mm liegt.

17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
20 **dadurch gekennzeichnet**, daß als Sorptionskörper eine Wurzelstruktur verwendet wird, die durch ein entsprechend geprägtes und gefaltete Flächengebilde erzeugt wird.

18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
25 **dadurch gekennzeichnet**, daß der poröse, sorptiv wirkende Körper selbst eine Membran ist.

19. Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen aus mindestens zwei Komponenten, umfassend die folgenden Schritte:
- a) Kontaktieren einer Trennschicht mit einem zu trennenden Fluidgemisch in einem ersten Arbeitsbereich;
 - 5 b) Permeieren wenigstens einer Komponente durch die Trennschicht in einen Sorptionskörper;
 - c) Bewegen wenigstens einer Komponente des zu trennenden Fluidgemisches durch wie Sorptionskanäle wirkende Bereiche des Sorptionskörpers in den Desorptionsbereich des Sorptionskörpers,
 - 10 d) Thermisch unterstützte Desorption wenigstens einer im Desorptionsbereich vorliegenden Komponente in einen zweiten Arbeitsbereich.
20. Verfahren zur Erhöhung der Selektivität und/ oder der Permeabilität
- 15 von Membranen und/oder von membranartig wirkenden Gastrennsystemen, wobei mindestens eine Hauptkomponente bevorzugt und mindestens eine Nebekomponente wenigstens partiell durch eine Trennschicht und/oder ein Membransystem permeieren und eine Hauptkomponente bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen eine mindestens 10-fach kürzere Verweilzeit als eine
- 20 Nebekomponente aufweist, wobei die Membran und oder das membranartig wirkende Gastrennsystem in situ asymmetrisch beheizt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20,
- dadurch gekennzeichnet**, daß die Nebekomponente in Feed im
- 25 Konzentrationsbereich zwischen 1 ppm und 50 Vol.-% auftritt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21,
- dadurch gekennzeichnet**, daß die Permeabilität der Trennschicht verringerte Komponenten zum Zweck der in situ Regeneration durch direkten Kontakt der

Trennschicht mit einem Sorptionskörper in diesen abfließen und dort gegebenenfalls zwischengespeichert werden, und anschließend in einen Desorptionsbereich des Sorptionskörpers transportiert werden, an dem Komponenten thermisch unterstützt desorbieren.

5

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß der Sorptionskörper porös ist und adsorptive, chemisorptive und/oder absorptive Eigenschaften aufweist.

10

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß die Bewegung sorbierter Fluidkomponenten im Sorptionskörper im wesentlichen durch Platzwechselvorgänge sorbierter Spezies, Oberflächenfluß von Sorbaten oder dergleichen erfolgt.

15

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Arbeitsbereiche Mittel zur Erzeugung und/oder Verstärkung eines Konzentrationsgradienten bezüglich mindestens einer permeierenden Komponente vom ersten in den zweiten Arbeitsbereich vorgesehen sind, wobei diese Mittel aus Kühl- oder Heizvorrichtungen, Mittel zur Erzeugung von Unter- oder Überdruck, elektrische Potentiale und dergleichen ausgewählt sind.

20

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 25,
dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine Polymermembran, eine keramische Membran, eine metallische Membran, eine Kohlenstoffmembran
25 und/oder eine Kohlefasermembran umfaßt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 26,
dadurch gekennzeichnet, daß der Sorptionskörper aus einem Material besteht,
welches aus Kohlenstoff, Aktivkohle, Keramik, Siliziumoxid, Aluminiumoxid,
Zeolith, Aluminosilikat, Titandioxid, Zirkondioxid, Borsilikat, porösem Glas,
5 Bornitrid und Mischungen dieser ausgewählt ist.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 27,
dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im zweiten Arbeitsbereich kleiner,
gleich oder größer als im ersten Arbeitsbereich gewählt wird.
10
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 28,
dadurch gekennzeichnet, daß während der Heizphase ein mittlerer
Temperaturanstieg im Permeat erfolgt, der um mindestens 50% größer ist als der im
Retentat, vorzugsweise mindestens 200 % größer und besonders bevorzugt
15 mindestens 500% größer.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 29,
dadurch gekennzeichnet, daß ein angelegter Druckgradient vom ersten zum zweiten
Arbeitsbereich hin abfällt.
20
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 30,
dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidtrennung im Temperaturbereich zwischen
minus 200°C und plus 1000°C erfolgt.
- 25 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 31,
dadurch gekennzeichnet, daß Module aus Hohlfasermembranen asymmetrisch
beheizt werden.

33. Verwendung der Vorrichtung und/oder des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, für die Dampfpermeation, Pervaporation, Entfeuchtung und/oder Entkeimung von Luft und Gasen, Zu- oder Abluftfiltration und dergleichen.

5

34. Verwendung der Vorrichtung und/oder des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, als Membranreaktor, insbesondere für die Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf, wobei das gebildete H_2 durch die Membran durchtritt.

10

35. Verwendung der Vorrichtung und/oder des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der allgemeinen Gastrennung, wie beispielsweise der Abtrennung von CO_2 aus Erdgas, der Abtrennung von Methan und/oder Kohlendioxid von Wasserstoff, sowie für die Abtrennung von Sauerstoff aus Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen, insbesondere in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit wobei der Sauerstoff im Permeat angereichert wird.

15

36. Verwendung der Vorrichtung und/oder des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, für die Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Gemischen, wobei der Wasserstoff als Permeat oder als Retentat erhalten wird.

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 01/04527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D61/00 B01D53/22 B01D61/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 35805 A (SAES PURE GAS INC ; LORIMAR D ARCY H (US)) 2 October 1997 (1997-10-02) page 6, line 18 -page 7, line 20; figure 2 page 8, line 16 -page 8, line 19; claims 1,11,17 ---	1-33,35
X	US 5 089 122 A (CHMIEL HORST) 18 February 1992 (1992-02-18) abstract; figures column 3, line 48 -column 3, line 53 ---	1,20,33
X	US 4 650 574 A (HILGENDORFF WALTER ET AL) 17 March 1987 (1987-03-17) abstract; figure 1 column 5, line 22 -column 6, line 49 --- -/--	1,20,33

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2001

Date of mailing of the international search report

10/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Semino, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 01/04527

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 951 871 A (GANNON RAYMOND PETER) 14 September 1999 (1999-09-14) column 2, line 10 -column 2, line 50; figure 1 ----	20,33
X	US 5 492 838 A (PAWLISZYN JANUSZ B) 20 February 1996 (1996-02-20) abstract; figure 1 ----	19
A		1
P,X	DE 198 49 216 A (NOACK ANDREAS) 27 April 2000 (2000-04-27) the whole document ----	1-8, 11-36
A	DE 39 18 430 A (SOMMER WERNER DR ING) 20 December 1990 (1990-12-20) the whole document -----	1-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 01/04527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9735805 A	02-10-1997	AU 2342097 A US 5895519 A	17-10-1997 20-04-1999
US 5089122 A	18-02-1992	DE 3432002 A DE 3518871 A AT 48240 T DE 3574455 D WO 8601425 A EP 0193570 A	06-03-1986 06-03-1986 15-12-1989 04-01-1990 13-03-1986 10-09-1986
US 4650574 A	17-03-1987	DE 3304956 A AT 52196 T DE 3482031 D EP 0118760 A JP 59203608 A	16-08-1984 15-05-1990 31-05-1990 19-09-1984 17-11-1984
US 5951871 A	14-09-1999	AU 681305 B AU 2918295 A WO 9602316 A CA 2194879 A CN 1153483 A, B EP 0771232 A JP 10507123 T	21-08-1997 16-02-1996 01-02-1996 01-02-1996 02-07-1997 07-05-1997 14-07-1998
US 5492838 A	20-02-1996	GB 2268096 A, B GB 2270482 A, B	05-01-1994 16-03-1994
DE 19849216 A	27-04-2000	AU 1154400 A BR 9914804 A WO 0024500 A	15-05-2000 03-07-2001 04-05-2000
DE 3918430 A	20-12-1990	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D61/00 B01D53/22 B01D61/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 35805 A (SAES PURE GAS INC ; LORIMAR D ARCY H (US)) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Seite 6, Zeile 18 -Seite 7, Zeile 20; Abbildung 2 Seite 8, Zeile 16 -Seite 8, Zeile 19; Ansprüche 1,11,17 ---	1-33,35
X	US 5 089 122 A (CHMIEL HORST) 18. Februar 1992 (1992-02-18) Zusammenfassung; Abbildungen Spalte 3, Zeile 48 -Spalte 3, Zeile 53 ---	1,20,33
X	US 4 650 574 A (HILGENDORFF WALTER ET AL) 17. März 1987 (1987-03-17) Zusammenfassung; Abbildung 1 Spalte 5, Zeile 22 -Spalte 6, Zeile 49 ---	1,20,33
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Semino, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 951 871 A (GANNON RAYMOND PETER) 14. September 1999 (1999-09-14) Spalte 2, Zeile 10 -Spalte 2, Zeile 50; Abbildung 1 ---	20,33
X	US 5 492 838 A (PAWLISZYN JANUSZ B) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Zusammenfassung; Abbildung 1 ---	19
A		1
P,X	DE 198 49 216 A (NOACK ANDREAS) 27. April 2000 (2000-04-27) das ganze Dokument ---	1-8, 11-36
A	DE 39 18 430 A (SOMMER WERNER DR ING) 20. Dezember 1990 (1990-12-20) das ganze Dokument -----	1-36

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9735805 A	02-10-1997	AU 2342097 A US 5895519 A	17-10-1997 20-04-1999
US 5089122 A	18-02-1992	DE 3432002 A DE 3518871 A AT 48240 T DE 3574455 D WO 8601425 A EP 0193570 A	06-03-1986 06-03-1986 15-12-1989 04-01-1990 13-03-1986 10-09-1986
US 4650574 A	17-03-1987	DE 3304956 A AT 52196 T DE 3482031 D EP 0118760 A JP 59203608 A	16-08-1984 15-05-1990 31-05-1990 19-09-1984 17-11-1984
US 5951871 A	14-09-1999	AU 681305 B AU 2918295 A WO 9602316 A CA 2194879 A CN 1153483 A,B EP 0771232 A JP 10507123 T	21-08-1997 16-02-1996 01-02-1996 01-02-1996 02-07-1997 07-05-1997 14-07-1998
US 5492838 A	20-02-1996	GB 2268096 A,B GB 2270482 A,B	05-01-1994 16-03-1994
DE 19849216 A	27-04-2000	AU 1154400 A BR 9914804 A WO 0024500 A	15-05-2000 03-07-2001 04-05-2000
DE 3918430 A	20-12-1990	KEINE	